

MANUFACTURE OF CONTACT REACTION TUBES CARRYING CATALYST ON WALL

Patent Number: JP52065190

Publication
date: 1977-05-30

Inventor(s): ANDORUJIEI GORENBIOFUSUKII; SUTANISURAWA BARUFU; ZUJISURAFU YANETSUKII;
ARUFURETO BORANSUKII; WATSURAFU HENNERU; IERUJII JIIERINSUKII; TSUEZARII
WARUZETSU; UOITSUEFU RISOFUSUKII

Applicant(s): INST NABOZOFU SUTSUKUZUNITSUHI

Requested
Patent: JP52065190

Application
Number: JP19750141039 19751125

Priority Number
(s): JP19750141039 19751125

IPC
Classification: B01J23/74; B01J35/10; B01J37/00; C10G13/30; C10G35/06

EC
Classification:

Equivalents:

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2



特 許 公 報

(4000円)

昭和50年11月25日

特許庁長官 斎藤・英 地 殿

1. 発明の名称
壁上に触媒を担持せる接触反応管の製法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 1
3. 発明者
住所 ポーランド国、ブラウィ、ポルナ ストリート 1/19
氏名 アンドルジェイ ゴレンビオフスキ (外7名)
4. 特許出願人 24-110
住所 ポーランド国、ブラウィ 3
氏名 インスティテュート ナウオズフ シツシニフ
代表者 ジェルジイ パラノフスキ
国籍 ポーランド国
5. 代理人
住所 東京都港区芝罘平町13番地 静光虎ノ門ビル
電話 504-0721
氏名 弁理士 (6579) 青 木 朗 (外3名)

50 141039

明 細 書

1. 発明の名称
壁上に触媒を担持せる接触反応管の製法
2. 特許請求の範囲
金属管壁面上に電解によって金属の多孔質スポンジ層を生成し、次いで、該スポンジ層に、焼成すると水素存在下に非還元性である金属酸化物に変換する塩および還元性である金属酸化物に変換する塩を水溶液として含浸せしめ、次いで焼成することを特徴とする、特に炭化水素の気相リフォーミングおよびメタン化に有用な壁上に触媒を担持せる接触反応管の製法。
3. 発明の詳細な説明
この発明は、新しいタイプの接触反応器の構成に用いられる接触管の製法に関する。この接触反応管の壁面上には薄い触媒層が密着して形成されており、かかる触媒は「壁担持触媒」と呼ばれ、管壁と触媒とを併せて「接触管」と呼ばれる。
上述のタイプの反応器は近年知られに至ってか

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 52-65190

④ 公開日 昭52.(1977) 5.30

② 特願昭 60-14103P

② 出願日 昭60.(1977) 11.25

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号
6703 4A
6703 4A 67P4 46
6703 4A 6P46 46
6703 4A

⑤ 日本分類

1J1P1G01
1J1P1G02
1J1P1G11
1J1P1G13
18 C1
17 B22

⑥ Int. Cl?

B01J 27/00
B01J 25/101
B01J 23/74
C10G 25/06
C10G 13/30

識別
記号

り、特許文献、とりわけ米国特許第3,271,326号、第3,357,916号、第3,499,797号、第3,672,847号およびフランス国特許第1,465,444号に開示されている。かかる新しいタイプの反応器は強力な熱交換が必要となる気相反応、とりわけ炭化水素の気相リフォーミングおよびメタン化において非常に有用である。かかる反応器は既知の常用される粒状触媒床充填型反応器と比較して特に熱循環が容易であると言う点で優れている。すなわち、新しいタイプの反応器における触媒と周囲との間の伝熱は、熱が反応系に供給されるか反応系から受取られるかにかかわらず、触媒を担持せる反応管の壁を通してのみ行われる。これに対して、常用される反応器では反応管壁から触媒への伝熱はガスを媒体として行われるので、温度低下が著しく、プロセス上不利である。

さらに、新しいタイプの接触反応器は粒状触媒充填型既知反応器と比較して圧抵抗が低い利点がある。

かかる利点にもかかわらず壁上に触媒を担持せ

る接触管はこれまで当業界で実用に供されていない。その理由は、高温において管上に十分な持続性を以って付着し且つ高品質の触媒を調製する方法に難点があったからである。すなわち、気相リフォーミングやメタン化の如き反応では触媒にセラミック支持体を併用しなければならず、そしてセラミック支持体を金属管壁上に形成すると、温度変化に依る熱膨張率の差に起因してセラミック支持体が金属管壁から脱落する。

前述の特許文献は、管上担持触媒を用いた化学反応について一般に入手できる技術情報の基本をなすものであって、ただ3つの場合について管上担持触媒の調製法を開示するに過ぎない。米国特許第3,271,326号および第3,499,797号ではセラミック支持体を用いず完全にメタリックな触媒を提供している。しかしながら、触媒に関する一般的知見から、かかる触媒では触媒活性金属物質の再結晶化に原因して触媒寿命が短かいと言えよう。触媒活性金属物質をセラミック支持体、例えば多孔質 Al_2O_3 または MgO からなる所謂キャリア上

に敷くならば上記再結晶化を防止することができ持続性は増大しよう。

フランス特許第1,463,414号には、予め金属管壁を酸洗いでおけば金属管壁と触媒担持多孔質セラミック材料との十分密着な結合が達成されるであろうと記載されている。しかしながら、実験の結果この手法は有効でないことが判明した。

上述の種々の条件を充足する接触管の調製における難点は、本発明方法に従って、金属管内表面上に電解によって金属スポンジ層を形成し、次いでこのスポンジ層中へセラミックおよび触媒活性物質を入れることによって解決できる。

この電解プロセスにおいて、触媒をコーティングすべき金属管壁は陰極となる。適当な電解液と適当な陽極、例えばニッケル陽極を選び且つ陰極上に析出する金属層を適度な多孔質とする、すなわちスポンジとするような条件下に金属管の金属メッキを行う。生成するスポンジの構造は特に電解液の濃度に依存することが判明した。スポンジ構成材料としてニッケルを用いる場合、濃度範囲

15~80℃において最良の結果が得られる。さらに、金属管の全長に亘って均等な厚さにスポンジ層を形成するためには、金属管を、他の管と共に、斜めにまたは鉛直に配置して、電解の間電解液のレベルを漸次上昇せしめることが有効であることが判明した。

いっぽう、管全体に電解液を満しておき、電解液を恒温槽と管との間に循環させながら、アノードシールドを連続的または間欠的に上昇せしめることも有効であることが判明した。また、スポンジ層と管壁との結合を良くするためには、スポンジ層中の金属管壁に近接する部分を金属管壁から離れた部分より密にしなければならない。金属スポンジの密度および孔隙率は、電流密度および電解液温度のみならず電解液のpH値に依存するので、これら3つのパラメーターに依って制御することができる。電流密度1.0~8.0A/dm²および電解液pH 2.2~6.8において最良の結果が得られる。

本発明方法の実施において、金属スポンジの生

成後ではあるがこれに所定溶液を含浸せしめる前に、金属スポンジ生成金属管を800~1,200℃の温度で焼成すれば触媒の機械的抵抗力はさらに増大することが判明した。

金属スポンジ中にセラミック物質および触媒活性物質を入れるには、本発明方法に従って、スポンジに適当な塩の水溶液を含浸させる。スポンジに含浸せしめた後スポンジは脱水し焼成する。スポンジに含浸させるに際しては、最初、焼成時分解して酸化物となるが反応器の操作条件下（通常、水素の存在下）では非毒性である酸化物を生成するような塩を含浸せしめ、次いで、所望反応に対し触媒作用を示す金属の還元性酸化物を生成するような塩を含浸させるのが好ましい。還元性金属酸化物を還元して触媒活性金属の結晶に変換することは反応器の操作期間のできるだけ早い時期に行われる。本発明方法において所定反応に触媒活性を示すいかなる金属も用いることもでき、例えばリフォーミングおよびメタン化では $Re, Tr, Th, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd$ および Ag を用いること

ができる。

電解自体は既知の技法でありまた塩を多孔質体中へ入れることも種々の化学的操作および触媒調製において旧来知られているけれども、これら既知の2操作を組合せて接触管を調製することによって従来知られていない特性が得られることは注目に値しよう。すなわち、本発明方法によれば金属管壁と金属スポンジ層との結合力が大きく、スポンジ層中にセラミック物質を入れることによって寿命が増大し、反応器操作中に起るいかなる大きな且つ急激な温度変化にも耐える触媒が得られる。さらに、電解金属スポンジ中に非還元性金属を入れることによって、既知触媒にみられるような触媒活性物質の再結晶化を防ぐことができる。また、触媒金属の表面は高い経済的効率を以って炭化水素の気相リフォーミングを達成するのに十分な活性をもっている。かくして、本発明方法によれば、新しいタイプの反応器、すなわちその壁上に触媒を担持せる反応器であって実用度の高いものが得られる。

一般に密着した金属スポンジ層を得た。この層は厚さ0.6mm、孔隙率55%、粗さ係数2.5.0であった。次いで、管の内面を洗浄し、そして硝酸アルミニウム溶液を数回含浸せしめ、500~1000℃で焼成した。硝酸ニッケルを用いて同様な操作を2回繰返した。得られた壁上に担持された触媒を分析したところ、壁上に担持される触媒全体中に充める多孔性 Al_2O_3 の割合は約6%であり、触媒の孔隙率は41%、比表面積は12m²/gであった。

実施例2

外径42mm、内径30mmのオーステナイト系クロム-ニッケル鋼製管を鉛直に配置し、そして、絶縁シールド内に取付した直径6mmのニッケル棒をこの鋼管の軸位に挿入した。管全体を電解液槽と結び、実施例1で用いたものと同一の電解液を液相と管との間を循環せしめた。電解液温度は80℃に一定に保持した。直流電流をカソード上電流密度10A/dm²にてニッケル棒と管両者間に通した。アノード絶縁シールドを徐々に上昇して

実施例1

この例ではメタンを気相リフォーミングして水素に富むガスを得るために使用する反応器を説明する。

オーステナイト系クロム-ニッケル鋼から外径42mm、内径30mmの管を製造し、これを次のように処置して接触反応管とした。各管を鉛直に配置し、各管の軸上に径6mmのニッケル棒を挿入し、そして全体を次掲組成の電解液中に浸漬浸漬した。

NiSO ₄ ·7H ₂ O	80g/L
NH ₄ Cl	50g/L
NaCl	200g/L

ニッケル棒および管両者を電極として3.5V直流電流を通した。電解液のレベルをニッケル棒の溶融に対応させて漸次上昇させた。カソード上の電流密度は約20A/dm²であった。電解液温度は約37℃であった。処置した管は水素雰囲気中1050℃で2時間焼成した。

その結果、管の全長に亘って管の内面に非常に

管上に金属スポンジを順次析出形成した。電解液のpHは電解期間全体を通じて一定値(2.2)に保持した。次いで管を水素雰囲気中1050℃で2時間焼成した。かくして管の全長に亘って管の内面に非常に一般に密着したスポンジ層を得た。この層は厚さ0.5mm、孔隙率50%であった。次いで、実施例と同様な方法でセラミック材料および活性物質を附着せしめた。この壁上に触媒を担持せる管は、水素気を用いるメタンのリフォーミングに非常に優れた触媒性能を示した。

実施例3

実施例2記載の手法に従って壁に担持触媒を調製した。ただし、金属スポンジ層の生成条件は次のように変えた。電解液温度15℃、電流密度60A/dm²、電解液pH6.8。得られた触媒の孔隙率は約70%であり、触媒性能は実施例2と同様であった。

実施例4

実施例2記載の手法に従って外径42mm、内径30mmの鋼管の内面に金属スポンジ層を析出形成

させた。電解液温度は50℃に保持し、電流密度は30A/dm²、電解液pHは5.9とした。次いで管を1050℃の還元性雰囲気中で2時間焼成した。得られたスポンジ層は厚さ0.5mm、孔隙率65%であった。このようにして得た管の内面に実施例1と同様な手法でセラミック材料および活性物質を附着せしめた。得られた壁上担持触媒はメタンおよび水蒸気から水素を製造するプロセスに良好な活性を示した。

実施例5

実施例1と同様な手法で得たニッケルスポンジ付銅管に硝酸アルミニウム溶液を2度含浸し、次いで1000℃および500℃で焼成した。冷却後、硝酸ロジウムの10%溶液を含浸し、過剰の液を除去し、冷却し、800℃で1時間還元処理を行った。100℃に冷却した後N₂とO₂の混合物中で不活性化した。この壁上に担持せる触媒を分析したところ、壁上に担持される触媒全体中にたぬる多孔性Al₂O₃の質量は約6%であり、触媒の孔隙率は約40%、比表面積は15m²/gであった。

つつ電解を行う特許請求の範囲記載の方法。

(2) 電解液を恒電槽と金属管との間に循環させながら電解を行う特許請求の範囲記載の方法。

(3) スポンジ層形成材料としてニッケルを用い、電解を15~20℃にて行う特許請求の範囲記載の方法。

(4) 金属管をカソードとし、該金属管の軸に沿って金属棒を挿入してこれをアノードとし、該金属管および金属棒を鉛直または斜めに配置して電解液のレベルを漸次上昇せしめながら電解を行う特許請求の範囲記載の方法。

(5) スポンジ層のうち金属管と直接密着する第1部分がスポンジ層の残部部分、すなわち後から生成する部分より大きな密度を有するような条件下に電解を行う特許請求の範囲記載の方法。

(6) 金属スポンジ層の生成後ではあるが該スポンジ層中に塩を含浸せしめる前に800~1,200℃において焼成を行う特許請求の範囲記載の方法。

(7) 電流密度10~60A/dm²にて電解を行う特許請求の範囲記載の方法。

た。

実施例6

実施例1と同様な手法で得た金属スポンジ付銅管を水素雰囲気中800℃で4時間焼成した。冷却後、実施例1と同様な手法でセラミック材料および活性物質を附着せしめた。得られた壁上担持触媒は管内面に密着し、孔隙率50%、比表面積約13m²/gであった。

実施例7

実施例1と同様な手法で得た金属スポンジ付銅管を水素雰囲気中1200℃で1時間焼成した。冷却後、実施例1と同様な手法でセラミック材料および活性物質を附着せしめた。得られた触媒は孔隙率約45%、比表面積10m²/gであった。

本発明方法の実施態様を要約すると次のとおりである。

(1) 金属管をカソードとし、該金属管の軸に沿って金属棒を挿入してこれをアノードとし、該金属管中に電解液を満たして金属棒アノードに設置せるシールドを連続的または間欠的に上昇せしめ

(8) 電解液のpH値を2.2~6.8の間に保持しながら電解を行う特許請求の範囲記載の方法。

特許出願人
インスティテュート
オウズフ シツシニフ

特許出願代理人

弁護士 青 木 伸
弁護士 西 館 和 之
弁護士 内 田 幸 男
弁護士 山 口 明 之

特開 昭52-65190(公)

6. 添付書類の目録

- (1) 願 登 録 本 1 通
(2) 明 細 書 1 通
(3) 委任状及び訳文 各 1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

- 住所 ポーランド国、ブラウイ、アル、イェドノシツイ
ストリート 9/16
氏名 スタニスラフ パルマ
住所 ポーランド国、ブラウイ、22 リブツァ
ストリート 43/6
氏名 ズジスラフ ヤネツキイ
住所 ポーランド国、ブラウイ、エム、ツェ、
スクロドフスキエイ ストリート 6/39
氏名 アルフレド ボランスキイ
住所 ポーランド国、ブラウイ、22 リブツァ
ストリート 24/12
氏名 ワツラフ ヘンネル
住所 ポーランド国、ワルシャワ、ペロツァ ストリート、
2/1012
氏名 イェルジ シェエリンスキイ
住所 ポーランド国、ワルシャワ、エム、4 アル、
ニエボトノグロシツイ 64/68
氏名 ツェザリイ ワルゼツ スキート
住所 ポーランド国、ワルシャワ、シェチェンシウィツカ
ストリート 21/9
氏名 ヴォイツェフ リソフスキイ

(2) 特許出願人

な し

(3) 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地 静光虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏名 弁理士(7210) 西 館 和 之

住所 同 所

氏名 弁理士(7079) 内 田 幸 男

住所 同 所

氏名 弁理士(7107) 山 口 昭 之

手続補正書 (自 記)

昭和 51 年 2 月 4 日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 50 年 特許願 第 141039 号

2. 発明の名称

壁上に触媒を担持せる接触反応管の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 インスティテュート ナウエズ シツシニフ

4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地

静光虎ノ門ビル

電話(504)0721

氏 名 弁理士(6579) 青 木

朗

(外 3 名)

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第6頁第19行、「Tr. Th」を
「Ir. Rh」に補正する。

(2) 明細書第13頁第6行、「20」を「80」
に補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.